Parÿs 1970

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

AO 4897

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Monsieur Thierry LUCAS

pour obtenir

Le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de Thèse : Propriétés dimensionnelles des macromolécules d'esters polyacryliques en solution et basicités comparées.

Soutenue le : 13 novembre 1970

devant la Commission d'Examen

MM.	G. CHAMPETIER	Président
	P. SIGWALT	Examinateurs
	C. QUIVORON	
	J. PETIT (invité)	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1971, n° 9 p. 1278.

N° 175. — ÉTUDE, PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE, DE LA SOLVATATION, PAR LE TRIFLUOROÉTHANOL, D'ÉCHANTILLONS FRACTIONNÉS D'ESTERS POLYACRYLIQUES ET D'ISOBUTYRATES MODÈLES,

par Thierry LUCAS*, Bernard SEBILLE** et Claude QUIVORON**.

(**Laboratoire de Chimie Macromoléculaire Appliquée du CNRS, Section Peintures et Vernis*, 2, *rue Henry-Dunant*, 94-*Thiais.)*
*(**Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire de l'Université Paris VI, École Supérieure de Physique et Chimie*, 10, *rue Vauquelin*, 75-*Paris*, *V*e.)

(*Manuscrit reçu le* 3.5.71.)

SOMMAIRE

Nous avons étudié la complexation, par liaison hydrogène, des groupements carbonyle de fractions de polyacrylates de méthyle, d'éthyle, de *n*-butyle et d'(éthyl)-2 hexyle, en solution dans des mélanges chlorure de méthylène-trifluoroéthanol. Nous avons examiné simultanément le comportement des isobutyrates correspondants, en solution dans les mêmes mélanges de solvants. Les résultats obtenus montrent que le caractère accepteur de proton des polyacrylates diminue lorsque le degré de polymérisation croît et lorsque la taille du substituant latéral, présent dans chaque motif de répétition, augmente. Cette dernière dépendance est interprétée par un empêchement stérique local qui s'oppose à l'approche des molécules de trifluoroéthanol.

SUMMARY

We have studied hydrogen bond complexation of carbonyl groups of methyl-, ethyl-, *n*-butyl- and 2-ethyl-hexyl polyacrylate fractions dissolved in methylene chloride-trifluoroethanol mixtures. We have examined simultaneously the behavior of corresponding isobutyrates dissolved in the same solvent mixtures. The results obtained show that the proton acceptor character of polyacrylates decreases when the degree of polymerization increases and when the lateral substituent size in each repetition unit grows bigger. This last dependence is interpreted by a close steric hindrance which counters the trifluoroethanol molecules approach.

Introduction.

La solvatation d'une espèce macromoléculaire donnée, en solution, est un phénomène complexe qui dépend, à la fois, des propriétés spécifiques des divers groupements constitutifs, de leur disposition relative au sein des chaînes macromoléculaires et de la conformation adoptée par ces dernières. Certaines méthodes physico-chimiques comme la diffusion de la lumière (1), la réfractométrie différentielle (2) et l'ultracentrifugation (3), conduisent à une connaissance assez précise de la solvatation globale, c'est-à-dire au niveau de chaque chaîne macromoléculaire. Elles n'apportent, cependant, aucun renseignement direct sur la nature des interactions locales qui sont à l'origine de cette solvatation.

Dans le cas des solvatations macromoléculaires par formation de liaisons hydrogène, il est très avantageux d'analyser les propriétés acido-basiques et la complexation par liaison hydrogène des polymères et des molécules modèles schématisant leurs séquences macromoléculaires. La spectroscopie infrarouge est, dans le domaine des polymères carbonylés, une technique particulièrement adaptée à de telles études comparatives (4) et a été utilisée avec profit dans le cas d'esters polyacryliques (5) et de polyamides N,N-disubstitués tels que le polyacrylopipéridide (4,6), le N-méthyl polyundécanamide (7) et la polysarcosine (8). La modification des massifs d'absorption $\nu(C = 0)$ des polymères et de leurs molécules modèles, en solution dans des mélanges binaires solvant inerte-solvant donneur de proton (halogénoformes, alcools, acides carboxyliques), a permis de montrer que les espèces macromoléculaires sont beaucoup moins basiques que les modèles, dans la mesure où leurs groupements carbonyle ne sont pas très éloignés les uns des autres dans la structure primaire des chaînes. Ce résultat général a pu être interprété par la proximité immédiate des groupements carbonyle polaires des chaînes plutôt qu'à un empêchement stérique global des chaînes elles-mêmes, vis-à-vis du réactif complexant (8).

Nous avons, dans le présent travail, cherché à préciser cette interprétation en examinant plus particulièrement l'influence, sur le caractère accepteur de proton des polymères, du degré de polymérisation des chaînes et de l'effet stérique local créé par un substituant latéral présent au niveau de chaque motif de répétition. Ces deux paramètres, qui n'ont fait l'objet jusqu'ici d'aucun travail spectroscopique, ont été étudiés sur des échantillons fractionnés de polyacrylates de méthyle, d'éthyle, de *n*-butyle et d'(éthyl)-2 hexyle en solution dans des mélanges binaires chlorure de méthylène-trifluoroéthanol, en examinant simultanément les isobutyrates modèles correspondants.

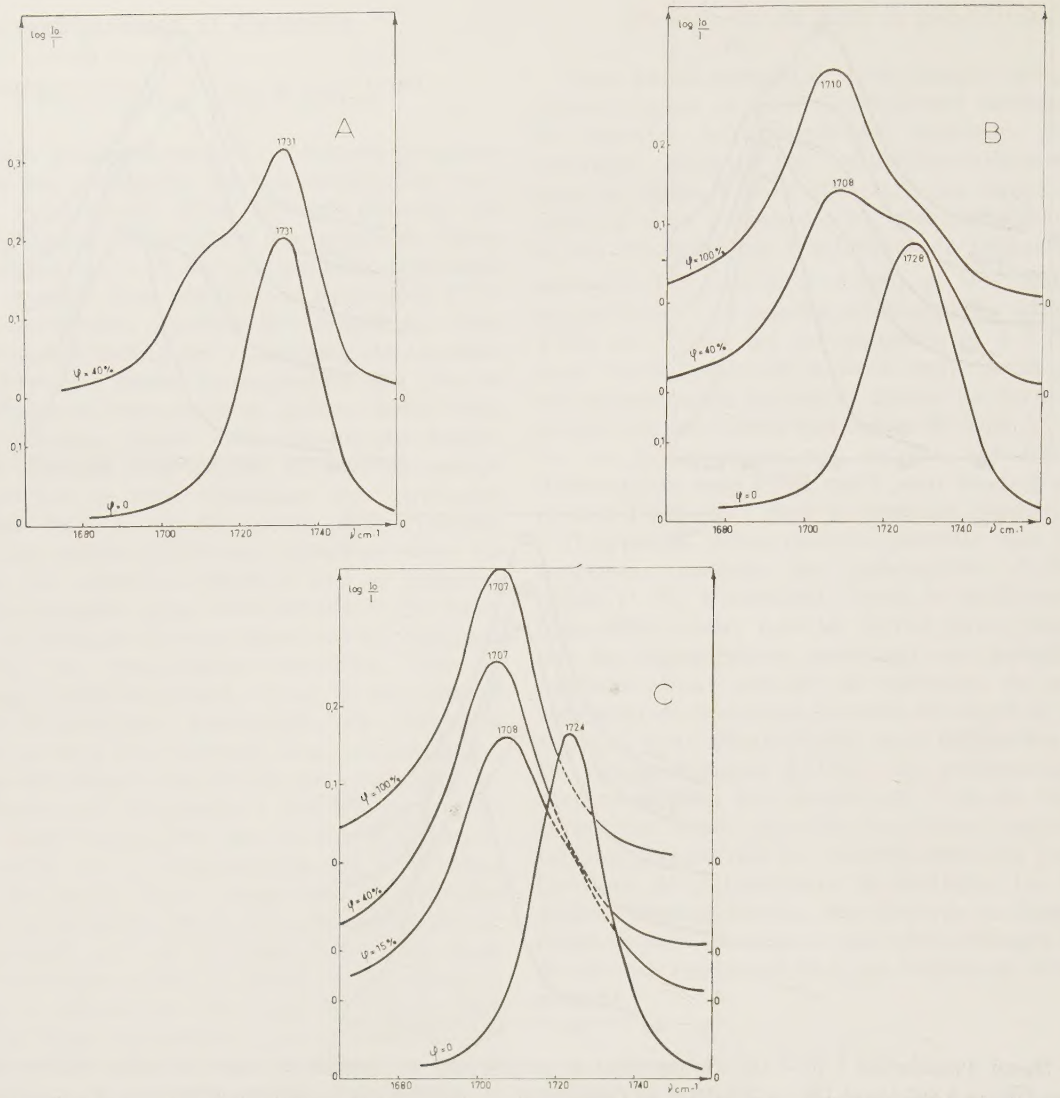

Fig. 4. — Massif d'absorption ν (C = O) de fractions de polyacrylate d'(éthyl)-2 hexyle de degrés de polymérisation moyens en nombre $\overline{DP_n}$ = 5 400 (A) et $\overline{DP_n}$ = 4 (B) et de l'isobutyrate d'(éthyl)-2 hexyle (C), en solution diluée dans des mélanges chlorure de méthylène-trifluoroéthanol (φ : fraction en volume en trifluoroéthanol).

de polymérisation 18 et 5 400, décelable sur la figure 3, semble peu marquée. Des expériences effectuées sur des fractions de polyacrylate d'éthyle, de *n*-butyle et d'(éthyl)-2 hexyle (voir fig. 4), ont confirmé ce résultat.

3° *Influence de l'effet stérique local créé par un substituant latéral.*

Nous avons examiné, dans une seconde série de mesures, les massifs d'absorption ν(C = O) des fractions de polyacrylates de méthyle, d'éthyle, de *n*-butyle et d'(éthyl)-2 hexyle, de même degré de polymérisation, en solution dans des mélanges chlorure de méthylène-trifluoroéthanol de composition donnée. Nous avons enregistré, dans un but comparatif, les spectres des isobutyrates correspondants en solution dans les mêmes mélanges binaires de solvants.

La figure 5 représente, à titre d'exemple, les massifs d'absorption ν(C = 0) des divers polyacrylates de degré de polymérisation très voisin de 5 400, en solution dans un même mélange chlorure de méthylène (60 % en volume)-trifluoroéthanol (40 % en volume). Les massifs d'absorption ν(C = O) des isobutyrates modèles, en solution dans un même mélange contenant 15 % de trifluoroéthanol, ont été tracés sur la figure 6. On observe, à partir de ces spectres, une différence notable de comportement entre les polyacrylates et les isobutyrates. Les polymères s'associent avec le trifluoroéthanol d'autant plus facilement que leurs substituants latéraux sont moins volumineux. Le polyacrylate de méthyle en présence de 40 % de trifluoroéthanol (voir fig. 5) possède, en effet, une bande d'absorption des groupements carbonyle associés (vers 1 720 cm^{-1}), dont l'intensité est aussi importante que celle de la bande caractéristique des vibrateurs C = O libres, alors que cette dernière est très intense dans le cas du polyacrylate d'(éthyl)-2 hexyle. Les isobutyrates modèles forment, au contraire, des liaisons hydrogène

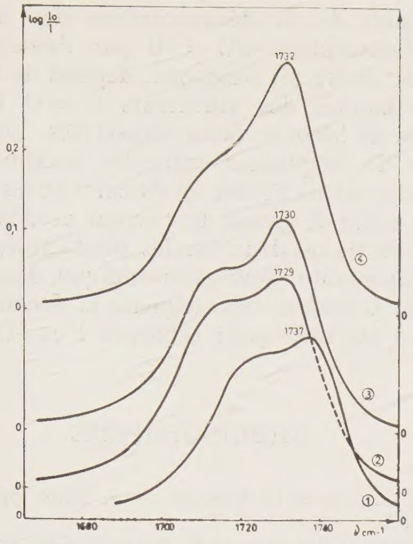

Fig. 5. — Massifs d'absorption ν(C = O) des polyacrylates de méthyle (courbe 1), d'éthyle (courbe 2), de *n*-butyle (courbe 3), d'(éthyl)-2 hexyle (courbe 4), de même degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}_n \sim 5\,400$, en solution dans un même mélange chlorure de méthylène (60 %)-trifluoroéthanol (40 % en volume).

d'autant plus facilement que leurs substituants latéraux sont plus volumineux. L'isobutyrate d'(éthyl)-2 hexyle, en présence de 15 % de trifluoroéthanol, n'existe pratiquement que sous forme liée (complexes de type 1.1 à 1 708 cm^{-1}) tandis que la proportion des vibrateurs C = 0 libres de l'isobutyrate de méthyle n'est pas négligeable (voir fig. 6).

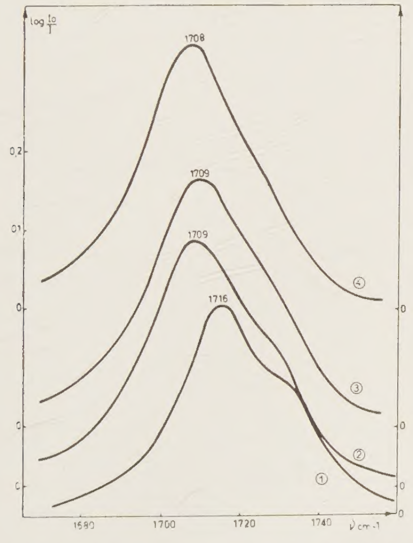

Fig. 6. — Massif d'absorption ν(C = O) des isobutyrates de méthyle (courbe 1), d'éthyle (courbe 2), de *n*-butyle (courbe 3), d'(éthyl)-2 hexyle (courbe 4), en solution dans un même mélange binaire chlorure de méthylène (85 %)-trifluoroéthanol (15 % en volume).

Nous avons confirmé quantitativement ces observations en déterminant, par déconvolution spectrale, les taux des surfaces des massifs ν(C = O) en vibrateurs C = O non associés au trifluoroéthanol, pour différentes compositions en mélanges de solvants. Le tableau II indique les valeurs numériques obtenues dans le cas des isobutyrates (15 et 40 % de trifluoroéthanol) et des polyacrylates (40 % de trifluoroéthanol).

TABLEAU II

Influence de l'effet stérique local créé par des substituants latéraux sur la complexation, par liaison hydrogène, de polyacrylates ($\overline{DP}_n \sim 5.400$) et d'isobutyrates, par le trifluoroéthanol.

Groupement alcoyle latéral	Pourcentage des massifs ν(C=O) en vibrateurs C = O libres.		
	Isobutyrates		Polyacrylates
	15 % en TFE	40 % en TFE	40 % en TFE
Méthyle	28 (± 3)	16 (± 4)	48 (± 1)
Éthyle	21 (± 3)	9 (± 4)	53 (± 1)
n-butyle	20 (± 3)	6 (± 4)	58 (± 1)
(Éthyl)-2 hexyle	16 (± 4)	6 (± 4)	62 (± 1)

Conclusion.

L'étude de la complexation par liaison hydrogène d'échantillons fractionnés de polyacrylates d'alcoyle et des isobutyrates représentant leurs motifs de répétition, a permis de montrer que le pouvoir accepteur de proton des groupements carbonyle macromoléculaires dépend du degré de polymérisation des chaînes et de la présence d'un substituant latéral au niveau de chaque motif monomère.

La basicité des chaînes de polyacrylates, vis-à-vis du trifluoroéthanol, diminue lorsque le degré de polymérisation croît mais cette décroissance est très vite limitée. L'influence du second paramètre est plus importante. Il semble probable que, dans le cas des isobutyrates, l'augmentation de la basicité des groupements carbonyle avec la taille des substituants alcoyle latéraux soit due à un effet inductif de ces derniers qui renforcerait progressivement les caractères accepteurs de proton. Pour les polyacrylates, la diminution de la basicité avec la taille des substituants paraît plutôt imputable à un effet stérique au voisinage immédiat de chaque site basique, s'opposant à l'approche des molécules de trifluoroéthanol. Il est possible cependant que l'effet électrorépulsif des groupements latéraux soit également présent au sein des chaînes de polyacrylates. L'effet stérique local des substituants alcoyle serait, dans ce cas, plus important que ne le laissent prévoir nos résultats.

Détails expérimentaux.

Les polyacrylates de méthyle, d'éthyle, de *n*-butyle et d'(éthyl)-2 hexyle ont été préparés par

polymérisation, à la température de 60 °C, des monomères correspondants, en solution dans le benzène et en présence d'une faible quantité d'azo-bis-isobutyronitrile. Les produits obtenus ont été soumis à des précipitations fractionnées à partir de mélanges acétone-méthanol pour les polyacrylates de méthyle et de *n*-butyle, acétone-heptane pour le polyacrylate d'éthyle et benzène-méthanol dans le cas du polyacrylate d'(éthyl)-2 hexyle [10]. Les oligo-acrylates (degrés de polymérisation compris entre 2 et 5) ont été également synthétisés à partir des acrylates correspondants mais en ampoules scellées et en présence de thiophénol. L'analyse élémentaire des produits permet, d'après la teneur en soufre de chaque extrémité, de calculer leurs masses moléculaires moyennes en nombre. Les résultats sont en bon accord avec les mesures de masses moléculaires par tonométrie. Les isobutyrates de méthyle, d'éthyle et de *n*-butyle sont des produits commerciaux. L'isobutyrate d'(éthyl)-2 hexyle a été synthétisé par action à 115 °C d'un excès d'anhydride isobutyrique sur l'éthyl-2 hexanol. La purification de ce produit a été faite par passage dans une colonne d'alumine activée puis par distillation dans une colonne à bande tournante. Tous les isobutyrates ont été soigneusement distillés et desséchés avant leur utilisation.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un appareil PERKIN-ELMER type 225, réglé sur une largeur spectrale de 6,3 à 6,8 cm^{-1}, dans le domaine étudié. La cellule employée était équipée de faces de chlorure de sodium et avait une épaisseur de 164 μ.

La précision de la déconvolution des différents massifs d'absorption $\nu(C = O)$ par l'analyseur de courbes DU PONT DE NEMOURS, dépend de la proximité des bandes des vibrateurs $C = O$ libres et associés et de leurs surfaces respectives. Lorsque la différence de fréquences entre les maximums des deux bandes est de l'ordre de 20 cm^{-1} et les surfaces du même ordre de grandeur, l'erreur ne dépasse pas 2 %. Si l'une de ces deux bandes prédomine, l'erreur est plus importante. Nous avons indiqué, dans chacun des cas, la précision avec laquelle la déconvolution spectrale a été faite (voir tableaux I et II).

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. STRAZIELLE et H. BENOIT. — *J. Chim. phys.*, 1961, **38**, 675.

(2) A. ZIVNY, J. POUCHLY et K. SOLC. — *Coll. czech. chem. Comm.*, 1967, **32**, 2753.

(3) M. JACOB et M. DAUNE. — *J. Chim. phys.*, 1964, **61**, 1400.

(4) P. COMBELAS, F. CRUEGE, J. LASCOMBE, C. QUIVORON, M. REY-LAFON et B. SEBILLE. — *Spectrochim. Acta*, 1970, **26** *A*, 1323.

(5) G. P. MIKHAILOV et A. L. SMOLYANSKII. — *Optics and Spectroscopy*, 1963, **15**, 254, 416.

(6) P. COMBELAS, F. CRUEGE, J. LASCOMBE, C. QUIVORON et M. REY-LAFON. — *J. Chim. phys.*, 1969, **66**, 668.

(7) M. H. BARON, J. DE VILLEPIN, C. QUIVORON et M. L. JOSIEN. — *J. Chim. phys.*, 1970, **67**, 1752.

(8) M. H. BARON, J. DE VILLEPIN, C. QUIVORON et M. L. JOSIEN. — *J. Chim. phys.*, 1970, **67**, 1759.

(9) T. LUCAS, C. QUIVORON et B. SEBILLE. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1970, **271** *C*, 342.

(10) T. LUCAS. — *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1970.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique.*
Dépôt légal 3e trimestre 1971. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551515_0039